

**WATER BORNE POLYANILINE COMPOSITION, PREPARATION THEREOF, AND ANTISTATIC COATING AGENT****Publication number:** JP2000256617**Publication date:** 2000-09-19**Inventor:** TATEMORI HIROSHI; UNO KEIICHI**Applicant:** TOYO BOSEKI**Classification:**

**- international:** *H01B5/14; C08K5/10; C08L79/02; C09D5/08; C09D5/24; C09D133/00; C09D179/02; H01B5/14; C08K5/00; C08L79/00; C09D5/08; C09D5/24; C09D133/00; C09D179/00; (IPC1-7): C09D179/02; C08K5/10; C08L79/02; C09D5/08; C09D5/24; C09D133/00; H01B5/14; C08K5/10; C08K5/09*

**- European:****Application number:** JP19990065059 19990311**Priority number(s):** JP19990065059 19990311**Report a data error here****Abstract of JP2000256617**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a compsn. with good electric conductivity and adhesion by including a polyaniline and/or its deriv., a protonic acid dopant, an org. polymer emulsion comprising an ethylenic unsatd. compd., and water. **SOLUTION:** This compsn. contains 0.01-60 wt.% of a polyaniline represented by formula I and/or a deriv. thereof, 0.01-60 wt.% of a protonic acid dopant, 0.01-60 wt.% of an org. polymer emulsion comprising an ethylenic unsatd. compd. having 5-30 wt.% of an ethylenic unsatd. carboxylic acid component, and 5-99.97 wt.% of water, and has an electric conductivity of 10-9 S/cm or more. Optionally, 0-90 wt.% of a water-soluble org. solvent and 0-5 wt.% of a surfactant are blended. Examples of the protonic acid dopant are hydrochloric acid, sulfuric acid, a protonic acid represented by formula II or the like, which has an acid dissociation const. pKa of 4.0 or less. In the formula, R represents hydrogen, alkyl, alkenyl or the like; h represents 0-5; R' represents hydrogen, 1-15C alkyl, 2-12C alkyl, alkenyl or the like; k represents 0-4; k' represents 0-4; and k+k'=5.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-256617

(P2000-256617A)

(43) 公開日 平成12年9月19日 (2000.9.19)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード <sup>*</sup> (参考)
C 0 9 D 179/02		C 0 9 D 179/02	4 J 0 0 2
C 0 8 K 5/10		C 0 8 K 5/10	4 J 0 3 8
C 0 8 L 79/02		C 0 8 L 79/02	5 G 3 0 7
C 0 9 D 5/08		C 0 9 D 5/08	
5/24		5/24	
審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 8 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号	特願平11-65059	(71) 出願人	000003160 東洋紡績株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号
(22) 出願日	平成11年3月11日 (1999.3.11)	(72) 発明者	館盛 寛 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡 績株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	宇野 敬一 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡 績株式会社総合研究所内
		最終頁に続く	

(54) 【発明の名称】 水系ポリアニリン組成物、その製造方法及び制電性コーティング剤

(57) 【要約】

【課題】 本発明のポリアニリンと有機重合体エマルジョンの組成物は、ドープ状態で水系溶剤に溶解あるいは分散するため、該組成物の水系溶液あるいは分散液を基材に塗布し、乾燥するという簡便な方法でフィルム、シート、被膜などに成形でき、これらは高い導電性と優れた帯電防止性、透明性、安定性、強度、耐溶剤性を有する。本発明の組成物は、樹脂成形加工品、プラスチックフィルム、合成紙、繊維等の帯電防止剤として有効であり、また金属表面上に被覆して、優れた防食効果を示す防食塗料として用いられるなど、広範な用途に適用できる。

【解決手段】 ポリアニリン及び／又はその誘導体 (A)、プロトン酸ドーパント (B)、エチレン系不飽和化合物からなる有機重合体エマルジョン (C) 及び水 (D) を含有してなることを特徴とする水系ポリアニリン組成物

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリアニリン及び／又はその誘導体（Ａ）、プロトン酸ドーパント（Ｂ）、エチレン系不飽和化合物からなる有機重合体エマルジョン（Ｃ）及び水（Ｄ）を含有してなることを特徴とする水系ポリアニリン組成物。

【請求項2】 エチレン系不飽和化合物からなる有機重合体エマルジョン（Ｃ）が、エチレン系不飽和カルボン酸成分を５重量％～３０重量％含むエチレン系不飽和化合物からなり、水性媒体中に安定して分散した有機重合体エマルジョンであることを特徴とする請求項１に記載の水系ポリアニリン組成物。

【請求項3】 更に水可溶性有機溶剤（Ｅ）及び／又は界面活性剤（Ｆ）を含有してなることを特徴とする請求項１又は請求項２に記載の水系ポリアニリン組成物。

【請求項4】 ポリアニリン及び／又はその誘導体（Ａ）、プロトン酸ドーパント（Ｂ）、エチレン系不飽和重合体からなる有機重合体エマルジョン（Ｃ）、水（Ｄ）、水可溶性有機溶剤（Ｅ）及び界面活性剤（Ｆ）が下記割合で含有されてなることを特徴とする請求項１乃至３に記載の水系ポリアニリン組成物。

(A) / (B) / (C) / (D) / (E) / (F) =  
(0.01~60) / (0.01~60) / (0.01~60) / (5~99.97) / (0~90) / (0~5) (重量比)

【請求項5】 下記の（１）及び（２）の工程を含むことを特徴とする水系ポリアニリン組成物の製造方法。

（１）ポリアニリン及び／又はその誘導体（Ａ）及びプロトン酸ドーパント（Ｂ）を、水（Ｄ）及び／又は水可溶性有機溶剤（Ｅ）に溶解あるいは分散させる工程。

（２）エチレン系不飽和重合体からなる有機重合体エマルジョン（Ｃ）と（１）で調整した溶液あるいは分散液を混合する工程。

【請求項6】 請求項１乃至４に記載の水系ポリアニリン組成物を含むことを特徴とする制電性コーティング剤。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ドーパ状態（ドーパントが共存する状態）で水あるいは水可溶性溶剤の混合溶剤に溶解あるいは分散するポリアニリンあるいはその誘導体と有機重合体エマルジョンを含有してなる水系ポリアニリン組成物、該組成物の製造方法及び該組成物を用いた制電性コーティング剤に関する。

【0002】本発明のポリアニリンと有機重合体エマルジョンを含有する組成物は、ドーパ状態で水系溶剤に溶解あるいは分散するため、該組成物の水系溶液あるいは分散液を基材に塗布し、乾燥するといった簡便な方法でフィルム、シート、被膜などに成形でき、これらは高い導電性と優れた帯電防止性、透明性、安定性、強度、耐

溶剤性を有する。

【0003】本発明の組成物は、樹脂成形加工品、プラスチックフィルム、合成紙、繊維等の帯電防止剤として有効である。樹脂成形加工品とは、熱可塑性及び／または熱硬化性樹脂を用い、熱及び／又は溶剤を用いて賦形して得られる成形加工品であって、広義にはフィルム、合成紙、繊維も含まれるが、本発明ではこれら以外の形状のものが含まれる。また、一次成形加工品を素材として用い、更に加工して得られるものも含まれる。

【0004】プラスチックフィルムは通常更に加工され、セラミック離型フィルム、チップキャリアフィルム、感熱式・静電式透明記録用フィルム、磁気記録材料用フィルム、写真用フィルム、電材用ドライフィルム、導電性包装フィルム、トレーシングフィルム、感光材料用フィルムなどに使われるが、本発明のポリアニリン・有機重合体含有組成物はこれらの帯電防止剤としても有効である。

【0005】また本発明の組成物は、ポリエステル、ポリプロピレン系の合成紙の帯電防止剤に用いられる。繊維としては、天然繊維、化学繊維、合成繊維、無機繊維等があり、具体的には、綿・麻・羊毛・絹等の天然繊維、レーヨン等の化学繊維、ポリエステル・ポリアミド・アクリル・ポリエチレン・ポリプロピレン・ポリウレタン等の合成繊維、ガラス繊維・炭素繊維等の無機繊維等があり、本発明の組成物はこれらの帯電防止剤としても有効である。特に、クリーンルーム用製品、例えば作業服、靴、カーペット、椅子、机等に使われる素材の帯電防止に効果的である。

【0006】さらに本発明の組成物を同様の方法で金属表面上に被覆すると、優れた防食効果を示すので、防食塗料としても用いられる。

## 【0007】

【従来の技術】アニリン、ピロール、チオフェンなどの芳香族化合物を化学酸化剤を使用して化学酸化重合することによって、電解質イオンをドーパントとして含む導電性有機重合体を得られる。しかしながら、一般に導電性有機重合体は、不融、不溶であるため、成形加工が困難で、実用上大きな障害になっていた。

【0008】ポリアニリンに関しては、脱ドーパポリアニリン（ドーパントが共存しないポリアニリン）がある種の極性有機溶剤に可溶なことを利用して、成形物に加工する方法（特開平３－２８２２９号公報）が提案されている。しかし、この方法によれば、脱ドーパポリアニリンから成形体を得る工程と得られた成形体にプロトン酸をドーパする工程の２つの工程が必要であり、煩雑であった。

【0009】ドーパポリアニリン（ドーパントが共存するポリアニリン）を可溶化する方法（ＷＯ９２－２２９１１号公報）が提案されている。しかしこの方法は、有害で腐蝕性の強い溶剤を使用すること、過剰の腐蝕性ブ

ロトン酸をドーパントとして使用することなどの問題があった。

【0010】また、アンモニアもしくは揮発性のアミンを加えた極性有機溶剤にドーパニリンを溶解させる方法（特開平3-285983号公報）も提案されている。しかしこの方法も、成形後の溶媒除去のときに有害なアンモニアもしくはアミンガスが発生するという問題点があった。

【0011】さらにドーパントとなるスルホン酸残基を重合体骨格に直接結合させた自己ドーピング型の水溶性ポリアニリン（特開平5-178989号公報）も提案されている。しかしこのポリアニリンは製造工程が煩雑でコスト面に問題があった。

【0012】一方、ポリアニリンの薄膜を形成させる方法として、基材の存在下でアニリンまたはその誘導体を化学酸化重合させる方法（特開平2-69525号公報）が提案されている。しかしこの方法は工業的な大規模生産には不適であった。このように、ポリアニリンを工業的に利用するには多くの問題点があった。

【0013】そこで、本発明者らは、共重合ポリエステルにドーパ状態ポリアニリンを共存させることによって、ドーパ状態で水系溶媒に溶解あるいは分散し、塗布して導電性被膜を形成するのに適した水系ポリアニリン組成物を開発した（特開平8-120167号公報）。しかしながら、基材がポリエチレンやポリプロピレンなどの場合、被膜の密着性が十分に得られないという問題があった。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、ドーパ状態で水系溶媒に溶解あるいは分散し、塗布して導電性被膜を形成するのに適した水系ポリアニリン組成物であって、ポリエチレンなどの基材にも密着性の良い水系ポリアニリン組成物を開発すべく鋭意研究した結果、エチレン系不飽和化合物成分からなる有機重合体エマルジョンにドーパ状態ポリアニリンを共存させることによって、従来の問題点を全て解決できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0015】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明は、ポリアニリン及び／又はその誘導体（A）、プロトン酸ドーパント（B）、エチレン系不飽和化合物からなる有機重合

体エマルジョン（C）及び水（D）を含有してなることを特徴とする水系ポリアニリン組成物を提供するものである。

【0016】本発明の水系ポリアニリン組成物の好ましい実施態様は、エチレン系不飽和化合物からなる有機重合体エマルジョン（C）が、エチレン系不飽和カルボン酸成分を5重量%～30重量%含むエチレン系不飽和化合物からなり、水性媒体中に安定して分散した有機重合体エマルジョンである。

【0017】本発明の水系ポリアニリン組成物の好ましい実施態様は、更に水可溶性有機溶剤（E）及び／又は界面活性剤（F）を含有してなるものである。

【0018】本発明の水系ポリアニリン組成物の好ましい実施態様は、ポリアニリン及び／又はその誘導体（A）、プロトン酸ドーパント（B）、エチレン系不飽和化合物からなる有機重合体エマルジョン（C）、水（D）、水可溶性有機溶剤（E）及び界面活性剤（F）が下記割合で含有されてなるものである。

$(A)/(B)/(C)/(D)/(E)/(F) = (0.01\sim 60)/(0.01\sim 60)/(0.01\sim 60)/(5\sim 99.97)/(0\sim 90)/(0\sim 5)$ （重量比）

【0019】また、本発明は、下記の（1）及び（2）の工程を含むことを特徴とする水系ポリアニリン組成物の製造方法を提供するものである。

（1）ポリアニリン及び／又はその誘導体（A）及びプロトン酸ドーパント（B）を、水（D）及び／又は水可溶性有機溶剤（E）に溶解あるいは分散させる工程。

（2）エチレン系不飽和重合体からなる有機重合体エマルジョン（C）と（1）で調整した溶液あるいは分散液を混合する工程。

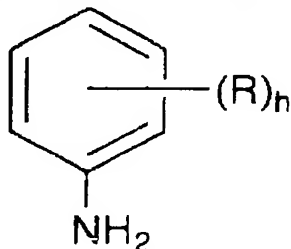
【0020】さらに、本発明は、請求項1乃至4に記載の水系ポリアニリン組成物を含有することを特徴とする制電性コーティング剤を提供するものである。

【0021】

【発明の実施の形態】本発明のポリアニリン組成物の一成分であるポリアニリン及び／又はその誘導体（A）は下記の式（1）で示されるアニリン又はその誘導体を酸化重合して得られる。

【0022】

【化1】



式（1）

（式中、Rは同じでも異なってもよく、それぞれ水

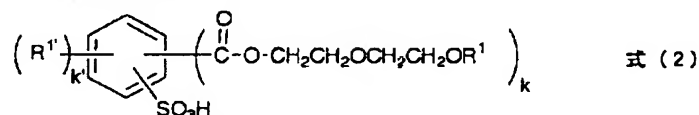
素、アルキル基、アルケニル基、アルコキシ基、アルカ

ノイル基、アルキルチオ基、アリールオキシ基、アルキルチオアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基、アルキルスルフィニル基、アルコキシアルキル基、アルキルスルホニル基、アルコキシカルボニル基、アミノ基、アルキルアミノ基、ジアルキルアミノ基、アリールチオ基、アリールスルフィニル基、アリールスルホニル基、カルボキシ基、ハロゲン、シアノ基、ハロアルキル基、ニトロアルキル基あるいはシアノアルキル基を、およびhは0から5までの整数を示す。)

【0023】好ましいRとして、炭素数1から5のアルキル基、水素、アルコキシ基、アリール基、シアノ基、ハロゲン及びアリールオキシ基などが挙げられる。

【0024】その具体例としては、アニリン、o-トリイジン、m-トリイジン、o-エチルアニリン、m-エチルアニリン、o-エトキシアニリン、m-ブチルアニリン、m-ヘキシルアニリン、m-オクチルアニリン、2,3-ジメチルアニリン、2,5-ジメチルアニリン、2,5-ジメトキシアニリン、o-シアノアニリン、2,5-ジクロロアニリン、2-ブロモアニリン、5-クロロ-2-メトキシアニリン、3-フェノキシアニリンなどが挙げられる。

【0025】上記したポリアニリンまたはアニリン誘導体を酸化重合する際に使用される酸化剤としては、例えばペルオキソ二硫酸アンモニウム、過酸化水素、第二塩化鉄などが挙げられるがこれらに限定されるものではない。



(式中、R<sup>1</sup>は水素、あるいは炭素数が1から15、好ましくは2から12のアルキル基、アルケニル基、アリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基、アルコキシアルキル基、アリールオキシアルキル基、アルキルチオアルキル基を示し、複数存在する場合は同じでも異なっても良い。R<sup>1</sup>は水素、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基、アルコキシアルキル基、アリールオキシアルキル基、アルキルチオアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシ基、ニトリル基、ヒドロキシ基、ニトロ基、又はハロゲンを示し、複数存在する場合は同じでも異なっても良い。好ましいR<sup>1</sup>としては、水素、アルキル基、アリー

ル基、アルコキシアルキル基、アルキルチオアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシ基、ニトリル基、ヒドロキシ基で、さらに好ましくは水素、アルキル基、アリール基、アルコキシアルキル基、アルキルチオアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシ基、ニトリル基、ヒドロキシ基である。kは1から5、好ましくは2から4の整数を示し、k+k'=5。)

【0026】本発明において、ポリアニリン及び/又はその誘導体(A)の好ましい使用割合は、本発明の水系ポリアニリン組成物全体に対して0.01~60重量%、より好ましくは0.04~20重量%である。その使用割合が0.01重量%未満では導電性が低下して実用性に乏しく、また、60重量%を越えると薄膜としたときの強度や可とう性が十分に得られ難い。

【0027】本発明に使用するプロトン酸ドーパント(B)において、ドーパントは酸解離定数pKa値が4.0以下のプロトン酸が好ましい。このようなドーパントとして、たとえば、塩酸、硫酸、硝酸、過塩素酸、などの無機酸、ベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルホン酸、m-ニトロ安息香酸、トリクロロ酢酸やさらに以下の式に示すような有機酸、ポリスチレンスルホン酸、ポリビニルスルホン酸、ポリビニル硫酸などのポリマー酸を挙げることができるがこれらに限定されるものではない。

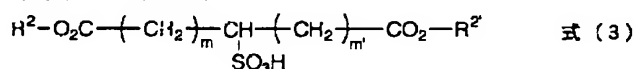
【0028】好ましいドーパントとしては以下の式に示されるもので、これらのドーパントでドーピングされたポリアニリンは水や有機溶剤に溶解あるいは分散させ易いため、エチレン系不飽和化合物からなる有機重合体エマルジョン(C)と液中で混合するのに適している。

【0029】

【化2】

【0030】

【化3】



(式中R<sup>2</sup>、R<sup>2</sup>'は同一あるいは異なってもよく、水素あるいは炭素数が5から15のアルキル基、アルケニル基、アリール基、アルキルアリール基、アリールア

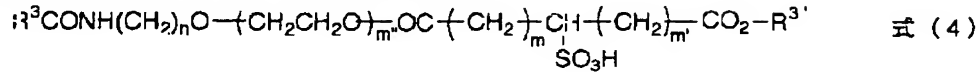
ルキル基、アルコキシアルキル基、アリールオキシアルキル基、アルキルチオアルキル基を示す。好ましいR<sup>2</sup>、R<sup>2</sup>'は炭素数が5から15のアルキル基、アルケ

ニル基、アリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基、アルコシアルキル基、アリールオキシアルキル基、アルキルチオアルキル基を示す。m、m' は0から5の整数を示す。好ましくは、m+m' が1から8

である。)

【0031】

【化4】

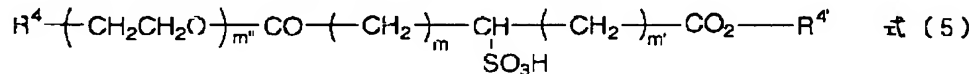


(式中R<sup>3</sup>、R<sup>3'</sup>は同一あるいは異なってもよく、水素あるいは炭素数が5から20のアルキル基、アルケニル基、アリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基、アルコシアルキル基、アリールオキシアルキル基、アルキルチオアルキル基を示す。好ましいR<sup>3</sup>、R<sup>3'</sup>は炭素数が7から20のアルキル基、アルケニル基、アリール基、アルキルアリール基、アリールアル

キル基、アルコシアルキル基、アリールオキシアルキル基、アルキルチオアルキル基を示す。m、m'、m' ' は0から5の整数を示す。好ましいm+m' は1から8で、好ましいm' ' は2から5である。nは1から5の整数を示す。)

【0032】

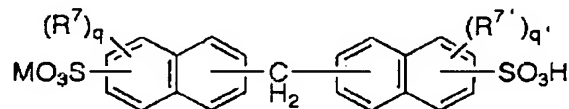
【化5】



(式中R<sup>4</sup>は水素あるいは炭素数が5から20のアルキル基、アルケニル基、アリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基、アルコシアルキル基、アリールオキシアルキル基、アルキルチオアルキル基、アルコキシ基を示す。好ましいR<sup>4</sup>は炭素数7から20のアルキル基、アルコシアルキル基、アリールオキシアルキル基、アルキルチオアルキル基、アルコキシ基を示す。R<sup>4'</sup>は水素あるいは炭素数が5から20のアルキル基、アルケニル基、アリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基、アルコシアルキル基、アリールオキシアルキル基、アルキルチオアルキル基を示し、好ましいR<sup>4'</sup>は炭素数7から20のアルキル基、アルコシアルキル基、アリールオキシアルキル基、アルキルチオアルキル基を示す。m、m'、m' ' は0から5の整数を示す。好ましいm+m' は1から8で、好ましいm' ' は2から5である。)

【0033】

【化6】



式(8)

(式中、Mはナトリウムイオン、カリウムイオン、アンモニウムイオンなどの一価のカチオン(プロトンを除く)を示す。R<sup>7</sup>、R<sup>7'</sup>は水素、アルキル基、アルケニル基、アリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基、アルコシアルキル基、アリールオキシアルキル基、アルキルチオアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、ニトリル基、ヒドロキシ基、ニトロ基、又はハロゲンを示

(式中R<sup>5</sup>は炭素数が20から40のアルキル基、アルケニル基、アリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基、アルコシアルキル基、アリールオキシアルキル基、アルキルチオアルキル基を示す。好ましいR<sup>5</sup>はアルキル基、アルコシアルキル基、アリールオキシアルキル基、アルキルチオアルキル基を示す。)

【0034】

【化7】



(式中R<sup>6</sup>は炭素数が5から20のアルキル基、アルケニル基、アリール基、アルキルアリール基、アリールアルキル基、アルコシアルキル基、アリールオキシアルキル基、アルキルチオアルキル基を示す。好ましいR<sup>6</sup>は炭素数が7から20のアルキル基、アルコシアルキル基、アリールオキシアルキル基、アルキルチオアルキル基を示す。pは1から5、好ましくは2から5の整数を示す。)

【0035】

【化8】

し、複数存在する場合は同じでも異なっても良い。好ましいR<sup>7</sup>、R<sup>7'</sup>は水素、アルキル基、アルコシアルキル基、アリールオキシアルキル基、アルキルチオアルキル基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルキルスルフィニル基、アルキルスルホニル基、アルコキシカルボニル基、カルボキシル基、ニトリル基、ヒドロキシ基、ニトロ基又はハロゲンを示す。q、q' は1から6の整数を示す。)

【0036】ドープアントのプロトン酸基の量は、ポリア

ニリン(A)に対して当量でも良いし過剰に加えても差し支えないが、好ましくは1〜3当量である。

【0037】本発明のポリアニリン組成物を得る方法としては特に限定はない。例えば、アニリン及び／又はその誘導体とプロトン酸の溶液又は懸濁液の混合物に、酸化剤及びプロトン酸を含む溶液又は酸化剤を含む溶液を添加、重合反応を行なう方法が挙げられる。

【0038】上記で、プロトン酸ドーパント(B)はアニリン及び／又はその誘導体の酸化重合時に添加してドーピングしても良い。

【0039】また、上記の方法で得られたドーピングポリアニリンを、アンモニア水などの塩基で処理することにより脱ドーピングし、該脱ドーピングポリアニリンに再び所望のプロトン酸で処理してドーピングポリアニリンとしても良い。

【0040】なお、アニリン及び／またはその誘導体は、通常行なわれる重合条件で重合される。例えば、反応温度は−10℃から40℃の間で、反応時間は30分から48時間の範囲内で、常圧下、反応混合物を攪拌させて行なう。

【0041】本発明に使用するプロトン酸ドーパント(B)の好ましい使用割合は、本発明の水系ポリアニリン組成物全体に対して0.01〜60重量%、より好ましくは0.04〜20重量%である。その使用割合が0.01重量%未満では導電性が低下して実用性に乏しく、また、60重量%を越えると薄膜としたときの強度や可とう性が十分に得られ難い。

【0042】本発明に使用するポリアニリン及び／又はその誘導体(A)及びプロトン酸ドーパント(B)を安定に水系溶媒に溶解あるいは分散させるには、エチレン系不飽和化合物からなる有機重合体エマルジョン(C)を共存させることが必要である。ここで水系溶媒とは、水単独あるいは水可溶性の有機溶剤との混合溶媒を意味する。エチレン系不飽和化合物からなる有機重合体エマルジョン(C)は、エチレン系不飽和カルボン酸成分を5重量%〜30重量%含むエチレン系不飽和化合物からなり、水性媒体中に安定して分散した有機重合体エマルジョンであることが好ましい。

【0043】上記で、エチレン系不飽和カルボン酸成分としては、例えばアクリル酸、メタアクリル酸、クロトン酸等のエチレン系不飽和モノカルボン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸等のエチレン系不飽和ジカルボン酸と、それらのカルボン酸アルカリ金属塩、アンモニウム塩、有機アミン塩等の中から選ばれた1種または2種以上が使用できるが、好ましくはアクリル酸及び／又はメタアクリル酸である。

【0044】上記で、エチレン系不飽和カルボン酸成分以外のエチレン系不飽和化合物成分とは、(メタ)アクリル酸アルキルエステル及びその他のビニル化合物である。(メタ)アクリル酸アルキルエステルとしては、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチ

ル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸オクチル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸ステアリル、(メタ)アクリル酸セチル、(メタ)アクリル酸ドデシル、(メタ)アクリル酸フェニル等の中から選ばれた1種または2種以上が使用できる。

【0045】上記で、その他のビニル化合物としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、ジメチルアミノスチレン、ジメチルアミノスチレン(メタ)アクリルアミド、ビニルトルエンおよびクロロスチレンなどから選ばれた1種または2種以上の芳香族ビニル化合物が推奨される。これらのうち1種または2種以上を併用したり、芳香族ビニル化合物以外の化合物を併用することもかまわない。

【0046】さらに本発明の目的を損なわない範囲で上述した化合物以外の化合物等を含ませることも差し支えない。本発明のエチレン系不飽和化合物からなる有機重合体エマルジョン(C)の製造方法は限定しないが、水性媒体中での乳化重合による合成方法が望ましい。

【0047】一般にポリアニリンの割合が多いほど組成物の導電率は高くなるが、薄膜の可とう性・透明性・強度が低下する傾向がある。本発明に使用するエチレン系不飽和重合体からなる有機重合体エマルジョン(C)は主としてこのような欠点を改良するものであって、本発明の水系ポリアニリン組成物から得られる薄膜や皮膜に対して主として強度、可とう性、密着性などの諸性質を付与するものである。

【0048】この点を考慮して本発明に使用するエチレン系不飽和重合体からなる有機重合体エマルジョン(C)の好ましい使用割合は、本発明の水系ポリアニリン組成物全体に対して0.01〜60重量%、より好ましくは0.04〜40重量%である。その割合が、0.01重量%未満では、薄膜としたときの強度や可とう性が十分に得られず、また、60重量%を越えると導電性が低下し、実用性に乏しい。混合後の組成物の導電率は $10^{-12}$  S/cm以上であるのが好ましい。更に好ましい導電率は $10^{-9}$  S/cm以上である。

【0049】本発明に使用する水(D)の好ましい使用割合は本発明の水系ポリアニリン組成物全体に対して5〜99.97重量%、より好ましくは20〜99.7重量%である。その割合が、5重量%未満であると、該水系ポリアニリン組成物を各種基材に塗布し、薄膜などを形成する際に加工施性や取扱性に劣るものとなる。

【0050】本発明の水系ポリアニリン組成物において、更に該組成物の分散性向上や表面張力を低下させるため水可溶性有機溶剤(E)や界面活性剤(F)を添加することができる。

【0051】水可溶性有機溶剤(E)の例としては、例

えばテトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコール、グリセリン、2-ブトキシエタノールなどのアルコール類、アセトニトリルなどのニトリル類、アセトンなどのケトン類、ギ酸、酢酸、プロピオン酸などのカルボン酸類、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシドなどの極性溶剤類を用いることができる。この場合、腐蝕性や毒性の低いものが好ましい。

【0052】水可溶性有機溶剤(E)を使用する場合、その好ましい使用割合は本発明の水系ポリアニリン組成物全体に対して0~90重量%、より好ましくは0~65重量%である。その割合が、90重量%を越えると、塗膜乾燥時などに有機溶剤の揮発が著しく、環境衛生上問題となる。

【0053】また、界面活性剤(F)の種類としては、ポリアニリンのドーピング、ポリアニリン及び有機重合体の溶解・分散を妨害するものでなければ特に限定されず、アニオン系、カチオン系、ノニオン系界面活性剤が用いられるが、好ましくはノニオン系界面活性剤が用いられる。

【0054】界面活性剤(F)を使用する場合、その好ましい使用割合は本発明の水系ポリアニリン組成物全体に対して0~5重量%、より好ましくは0~3重量%である。その割合が、5重量%を越えると、得られる薄膜の耐水性や強度が低下する場合がある。

【0055】本発明の水系ポリアニリン組成物は、少なくとも下記(1)~(2)の工程を含み、製造される。

(1) ポリアニリン及び/又はその誘導体(A)及びプロトン酸ドーパント(B)を、水及び/又は水可溶性溶剤に溶解あるいは分散させる工程。

(2) 上記(1)で調整した溶液あるいは分散液とエチレン系不飽和化合物からなる有機重合体エマルジョン(C)を混合する工程。

【0056】尚、上記(2)における工程で得られる混合液に水が含まれていないか、あるいは水が少ないときは適宜、水を添加することができるし、必要なら混合液から溶剤を除去することもできる。更に、必要により界面活性剤を添加する場合、上記工程の任意の時点で混合液に添加することができる。

【0057】本発明の組成物を含む水系溶液あるいは分散液を基材に塗布し、乾燥させることによって基材表面に導電性薄膜が得られる。使用される基材に特別の限定はない。基材としては、樹脂成形加工品、プラスチックフィルム、合成紙、繊維、金属などである。樹脂成形加工品の素材は特に限定されず、具体的には、ポリエステル、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリアミド、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリプロピレン、スチレン-ブタジエン共重合体、ポリブタジエン、ポリシロキサン、ポリカーボネート、ポリアクリロニトリル、ポリメ

チルメタクリレート、ABS樹脂などが挙げられ、形状にも限定はない。プラスチックフィルムの素材としては、ポリエステル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリアミド、ポリカーボネートなどが挙げられる。合成紙としてはポリエステル、ポリプロピレン系のものが挙げられる。繊維としては、天然繊維、化学繊維、合成繊維、無機繊維等であり、具体的には、綿・麻・羊毛・絹等の天然繊維、レーヨン等の化学繊維、ポリエステル・ポリアミド・アクリル・ポリエチレン・ポリプロピレン・ポリウレタン等の合成繊維、ガラス繊維・炭素繊維等の無機繊維などがある。金属としては、鋼、ステンレス、アルミニウムなどがあり特に限定されない。

【0058】基材表面上に薄膜を形成させる方法については特に限定はない。本発明のポリアニリン・有機重合体エマルジョンの組成物を溶液あるいは分散液で基材に浸漬、刷毛塗り、ローラーコート、スプレーコート等の方法で塗布し、乾燥させることで容易に薄膜形成が可能であり、大面積、長尺の基材にも適用できる。

【0059】薄膜の厚みは特に限定されず、要求される表面抵抗値と該組成物の導電率から適宜選択される。同じ導電率の組成物を被覆する場合、厚みと表面抵抗値は反比例の関係にある。一般には、 $10\mu\text{m} \sim 10^{-4}\mu\text{m}$ が好ましい。このようにして得た薄膜の導電率は $10^{-12}\text{S}/\text{cm}$ 以上であるのが好ましい。さらに好ましい導電率は、 $10^{-9}\text{S}/\text{cm}$ 以上である。

【0060】

【発明の効果】本発明の水系ポリアニリン組成物の特徴は、エチレン系不飽和化合物からなる有機重合体エマルジョン(C)を用いる点にある。このような有機重合体エマルジョンにポリアニリンを混合することにより、ポリアニリンを水系に溶解あるいは分散させることができるようになった。このようにして得た組成物の溶液あるいは分散液から、塗布・乾燥によって容易に薄膜を形成でき、かつ、ポリエチレンなどの基材にも密着性の良い皮膜が得られるようになった。

【0061】かかる導電性薄膜は、次のような特徴を持ち、樹脂成形加工品、プラスチックフィルム、合成紙、繊維等の帯電防止膜、金属の防食被膜として非常に有用である。i) 導電率の温度依存性が少ない、ii) 透明性が優れている、iii) 表面上の薄膜のため、基材本来の力学的物性を損なわない、iv) 耐水性、耐候性が高い、v) 比較的導電率が高く、任意の表面抵抗( $10^3 \sim 10^{10}\Omega/\square$ )が可能、vi) 溶液あるいは分散液が水系である。

【0062】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例により何ら限定されるものではない。

【0063】(合成例1) 2, 2'-ジナフチルメタン-6, 6'-ジスルホン酸ナトリウム塩13.23gを脱イ



オン水170gに溶解し、硫酸1.416gおよびアニリン2.347gを加え、0℃に冷却した。ペルオキシ二硫酸アンモニウム5.751gを脱イオン水30gに溶解した溶液をあらかじめ0℃に冷却しておき、15分間で滴下した。反応混合物は、0℃に保ち20時間攪拌した。生成したドーブポリアニリンは水に溶解しており、濃縮度が1/32になるまで限外濾過により精製した。溶液の一部を真空乾燥して、固形分濃度を決定した。

【0064】(合成例2) 脱イオン水400部(重量部。以下同じ。)を反応槽に入れて液温度60℃に上昇させ、メタアクリル酸40部、メタクリル酸メチル100部、アクリル酸ブチル260部のモノマー混合物400部と、過硫酸アンモニウム4部を脱イオン水96部に溶解した液とを同時並行に2時間で終了するように攪拌

しながら滴下した後、引き続き60℃にて3時間攪拌しながら重合反応を行って有機重合体エマルジョンを合成した。

【0065】(実施例1) 合成例1のドーブポリアニリンの水分散液と合成例2の有機重合体エマルジョンをドーブポリアニリンの割合が30wt%になるように混合した。ドーブポリアニリンと有機重合体エマルジョンは分散しており、沈降は見られなかった。こうして得た分散液をポリプロピレンフィルム上に塗布、乾燥して、薄膜化させ(膜厚0.25μm)、表面抵抗を測定したところ、 $5.7 \times 10^8 \Omega/\square$ であった。

【0066】(実施例2) 実施例1で得た分散液をポリプロピレン合成紙上に塗布、乾燥して、薄膜化させ(膜厚0.25μm)、表面抵抗を測定したところ、 $2.2 \times 10^8 \Omega/\square$ であった。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
C09D 133/00  
H01B 5/14  
/(C08K 5/10  
5:09)

識別記号

FI  
C09D 133/00  
H01B 5/14

(参考)

Fターム(参考) 4J002 BC12X BG00Y BH003 BQ00X  
CM05W DD016 DE027 DE176  
DF026 DG036 EC028 EE028  
EF008 EF036 EL068 EL108  
EP008 ES006 EU028 EV208  
EV236 FD20X FD206 FD207  
FD208 FD310 GH00 GH01  
HA03 HA06  
4J038 CG012 CG032 CG062 CG072  
CG092 CG142 DJ001 HA096  
HA156 HA336 HA376 JC13  
KA06 KA09 MA08 MA10  
5G307 FA02 FB03 FC05 GA02 GA05  
GC02